

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-212554

(43)Date of publication of application : 02.08.2000

(51)Int.Cl.

C09K 11/02

C09K 11/06

H05B 33/12

H05B 33/14

(21)Application number : 11-308058

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 29.10.1999

(72)Inventor : TOMOIKE KAZUHIRO

SAKAEDA NOBORU

ISHIKAWA MOTOHARU

(30)Priority

Priority number : 10330905 Priority date : 20.11.1998 Priority country : JP

(54) FLUORESCENCE CONVERSION MEDIUM AND DISPLAY DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fluorescence conversion medium easy to make a patterning, reduced in density quenching, excellent in heat resistance, light resistance, transparency and flatness, thus useful in display devices and the like by dispersing fluorescent coloring matter-contg. microparticles in a binder resin so as to be slight in fluorescent coloring matter association.

SOLUTION: This fluorescence conversion medium is such one as to emit visible fluorescence through absorbing the luminescence from a luminophor such as an organic electroluminescent device and comprise a fluorescent coloring matter such as 1, 4-bis (2-methylstyryl) benzene and a binder resin such as a melamine resin in an oligomeric or polymeric form. This medium is obtained by dispersing in a binder resin fluorescent coloring matter-contg. microparticles $\geq 80^\circ$ C in glass transition temperature with particles each ≤ 500 nm in size accounting for ≥ 80 wt.% of the total particles; wherein it is preferable that the surface of the fluorescent coloring matter-contg. microparticles is provided with an ultraviolet-absorbing layer or light-stabilized layer. The other objective display device is constructed pref. using a luminophor and the above fluorescence conversion medium.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-212554

(P2000-212554A)

(43)公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 9 K 11/02		C 0 9 K 11/02	Z
11/06	6 9 0	11/06	6 9 0
H 0 5 B 33/12		H 0 5 B 33/12	E
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平11-308058

(22)出願日 平成11年10月29日(1999. 10. 29)

(31)優先権主張番号 特願平10-330905

(32)優先日 平成10年11月20日(1998. 11. 20)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 友池 和浩

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 栄田 暢

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 石川 元治

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74)代理人 100078732

弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 蛍光変換媒体及びそれを用いた表示装置

(57)【要約】

【課題】 安定した蛍光変換能を有するとともに、耐熱性及び耐光性などに優れ、高精細な多色発光表示に好適な蛍光変換媒体(蛍光変換膜を含む)、及び該蛍光変換媒体を用いた表示装置を提供すること。

【解決手段】 少なくとも蛍光色素とバインダー樹脂からなり、かつ発光体の発光を吸収して可視光の蛍光を発光する蛍光変換媒体において、蛍光色素を含む微粒子をバインダー樹脂中に分散させてなる蛍光変換媒体、及び発光体と上記蛍光変換媒体を用いた表示装置である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも蛍光色素とバインダー樹脂とからなり、かつ発光体の発光を吸収して可視光の蛍光を発光する蛍光変換媒体において、蛍光色素を含む微粒子をバインダー樹脂中に分散させたことを特徴とする蛍光変換媒体。

【請求項2】 蛍光色素を含む微粒子が、その表面に蛍光色素を物理的に吸着又は化学的に結合しているものであることを特徴とする請求項1記載の蛍光変換媒体。

【請求項3】 蛍光色素を含む微粒子が、その内部に蛍光色素を埋設又は包含したものであることを特徴とする請求項1記載の蛍光変換媒体。

【請求項4】 蛍光色素を含む微粒子は、粒径500nm以下の粒子を全粒子の80重量%以上含んでいることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の蛍光変換媒体。

【請求項5】 蛍光色素を含む微粒子がガラス転移温度80℃以上のものである請求項1ないし4のいずれかに記載の蛍光変換媒体。

【請求項6】 蛍光変換媒体中の微粒子が、紫外線吸収剤及び光安定剤の中から選ばれた少なくとも一種を含有するものである請求項1ないし5のいずれかに記載の蛍光変換媒体。

【請求項7】 蛍光色素を含む微粒子が、その表面に紫外線吸収層又は光安定化層を設けたものである請求項1ないし5のいずれかに記載の蛍光変換媒体。

【請求項8】 発光体が、有機エレクトロルミネッセンス素子である請求項1ないし7のいずれかに記載の蛍光変換媒体。

【請求項9】 発光体と、請求項1ないし8のいずれかに記載の蛍光変換媒体を用いたことを特徴とする表示装置。

【請求項10】 発光体が有機エレクトロルミネッセンス素子である請求項9記載の表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は蛍光変換媒体及びそれを用いた表示装置に関する。さらに詳しくは、本発明は、安定した蛍光変換能を有するとともに、耐熱性及び耐光性に優れ、高精細な多色発光表示に好適な蛍光変換媒体、及び該蛍光変換媒体を用いた表示装置に関するものである。なお、本明細書において「蛍光変換媒体」とは、薄膜状の蛍光変換膜から比較的厚さのある蛍光変換体等を含む概念である。

【0002】

【従来の技術】電子ディスプレイデバイスは、一般にman-machine-interfaceといわれるように、各種装置(machine)からの各種情報を視覚を通して人間(man)に伝達する電子デバイスであって、人間と装置とを結ぶ重要な橋渡しの役割(in-

terface)を担っている。この電子デバイスには、発光形と受光形とがあり、発光形としては、例えばCRT(陰極線管)、PDP(プラズマディスプレイ)、ELD(エレクトロルミネッセンスディスプレイ)、VFD(蛍光表示管)、LED(発光ダイオード)などが挙げられる。一方、受光形としては、例えばLCD(液晶ディスプレイ)、ECD(エレクトロケミカルディスプレイ)、EPID(電気泳動ディスプレイ)、SPD(分散粒子配向形ディスプレイ)、TBD(着色粒子回転形ディスプレイ)、PLZT(透明強誘電性PLZT[(Pb,La)(Zr,Ti)O₃]セラミックスディスプレイ)などが挙げられる。

【0003】ここで、上記発光形のディスプレイにおけるフルカラー化の方法としては、(1)多色(例えば赤、青、緑の三原色)の発光部分を平面的に分離配置して、それぞれ発光させる方法、(2)LCDを含むが、バックライトの白色光をカラーフィルターで多色に分解させる方法、及び(3)ある一色(例えば青)の発光を平面的に分離配置した蛍光変換膜に吸収させ、それぞれの蛍光変換膜から異なる蛍光(例えば赤、緑)を発光させる方法が知られている。しかしながら、上記(1)の方法においては、赤、青、緑の発光体(素子)をそれぞれ作製する必要がある、各発光体の材料の選択や発光体を平面的に微細に分離配置するプロセスにおいて、困難を伴う場合があるし、また、(2)の方法においては、白色光を多色に分解するために、各色の明るさが低減する(三原色の場合は3分の1)のを免れないという問題がある。

【0004】これに対し、上記(3)の蛍光変換膜を用いる方法においては、ある一色の発光体があれば、平面的に微細に分離配置した蛍光変換膜を発光を吸収できる位置とは別に設置すればよいので、プロセスが容易であることが類推されるし、原理的に蛍光変換によって各色の明るさが低減しない。そこで、蛍光変換膜を用いて、一色の発光体から多色の発光を蛍光変換する方法については、一色はエネルギー的に高い発光であることが望ましく、可視光の場合、青色であればよりエネルギーの低い緑色や赤色への変換が可能となり、三原色の多色発光が可能となる。また、紫外光の場合も同様に三原色の多色発光が可能となる。特に有機エレクトロルミネッセンス、(以下、「エレクトロルミネッセンス」をELと略記する。)発光素子の場合には、高効率で高輝度の青色発光が実現されており、また、有機物で構成されるため、あらゆる色の発光が有機物の設計により達成される期待が大きい。

【0005】このような蛍光変換膜には、従来、CRTのブラウン管に代表されているように無機蛍光顔料が用いられており、例えば、硫化亜鉛やアルカリ土類金属の硫化物の高純度蛍光体に、発光をより強くするために微量の金属(銅、銀、マンガ、ン、ビスマス、鉛)などを賦

・活剤として加えた無機物の結晶が用いられている。そして、例えば硫化亜鉛と賦活剤とを組み合わせた場合、賦活剤が銅では緑色に、マンガンでは黄色に、銀では紫色に、ビスマスでは赤色に発光する。このような蛍光顔料を各種バインダー樹脂に混合、分散し、スラリーまたはペーストを形成して、塗布することにより蛍光変換膜を形成することができる。しかしながら、上記の無機蛍光顔料を含む蛍光変換膜は、蛍光を発するための発光体の光源が電子線及び紫外線までの高エネルギー光に限定されて種類も少ないという欠点を有している。

【0006】一方、無機蛍光顔料以外の蛍光顔料は、一般に昼光蛍光顔料があり、顔料色素型と合成樹脂固溶体型があり、可視光を発光体に使用することは可能である。顔料色素型はそれ自体蛍光を有する水に不溶な顔料タイプで、特にルモゲンカラーの名称で黄、緑、橙、赤、青の各色があるが、蛍光の強さ、色の鮮やかさに劣るため、現在はルモゲンイエロー以外はあまり使用に適さず、結局は種類が少ない。また合成樹脂固溶体型は、蛍光のもつ染料をメラミン樹脂、尿素樹脂、スルホンアミド樹脂などの合成樹脂に溶解し、硬化した後物理的に粉碎して顔料としたものである。しかし、このものは、蛍光は比較的強いが、物理的な粉碎であるので顔料の粒径が大きく、各種バインダー樹脂に混合、分散し、スラリー又は、ペーストを形成して、塗布することにより蛍光変換膜を形成した際に、発光体の発光が顔料粒子で散乱されて、膜の透明性又は平坦性が悪くなったり、変換効率が低下するという問題がある。また、特開平9-176366号公報には、蛍光性粒子を透明性樹脂に分散させた光透過性及び光拡散性を有する樹脂組成物が開示され、樹脂組成物に配合された微粒子によって入射光を散乱させて、光拡散性を付与している。しかしながら、入射光を十分に散乱させるためには可視光の波長以上

(約700nm以上)の直径の粒子を配合する必要がある。そのため、この樹脂組成物を用いた蛍光変換膜では透明性が得られず、くもりガラス状の膜となり変換効率が低下するという問題があった。そこで、このような問題を解決したものとして、近年、色素(蛍光色素)を用いた蛍光変換膜が開示されている(特開平3-152897号公開)。このような蛍光変換膜は、通常、バインダー樹脂中に蛍光色素を可溶化又は分散された形態で構成されており、紫外線ないし可視の発光体の光源に対して蛍光変換可能な色素の種類は豊富である。

【0007】一方、蛍光変換膜を作る方法として感光性樹脂に蛍光色素を可溶化又は分散させて、蛍光変換膜をフォトリソグラフィ法でパターンニングする方法(特開平5-258860号公報)がある。この方法では一般にUV光を照射する工程があるが、通常蛍光色素はUV光により蛍光性能が低下することが知られており、フォトリソグラフィ法を用いる場合には、UV光に対する耐久性が必要となってくる。この他、特開平10-33

8872号公報には、色変換材料中に蛍光顔料粒子を分散させることで青色光から直接赤色光に高効率で変換する色変換材料が提案されている。この場合、蛍光染料(色素)と蛍光顔料粒子とが同時に配合されているので、上記したように、この蛍光変換膜にフォトリソグラフィ法でのパターンニングを行うと、配合されている色素分がUV光により劣化し、パターンニング後の蛍光変換膜の変換性能は低下する。また、ディスプレイでは室温以上の環境での信頼性も求められており、特に車載用途では80℃以上の環境における信頼性が要求されている。一方、蛍光色素を包埋しているマトリックス樹脂のガラス転移温度以上の熱履歴を蛍光変換膜が受けた場合、色素と樹脂との相分離の発生や隣接する顔料同士の凝集等が発生し、結果として蛍光変換性能が変化する現象がおきる可能性がある。したがって、信頼性の観点から蛍光変換膜として高温の環境状態や熱履歴によって蛍光変換性能が変化しない材料が望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、少なくとも蛍光色素とバインダー樹脂とからなる蛍光変換媒体であって、蛍光色素間の会合が少なく、濃度消光が低減され、安定した蛍光変換能を有するとともに、耐熱性及び耐光性に優れ、かつ良好な透明性と平坦性を有する上、パターンニング(平面的に分離配置)が容易で、高精細な多色発光表示に好適に用いられる蛍光変換媒体、及び該蛍光変換媒体を用いた表示装置を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の優れた機能を有する蛍光変換媒体を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、蛍光色素と好ましくは紫外線吸収剤や光安定剤を含む微粒子をバインダー樹脂中に分散させることにより、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、少なくとも蛍光色素とバインダー樹脂とからなり、かつ発光体の発光を吸収して可視光の蛍光を発光する蛍光変換媒体において、蛍光色素を含む微粒子をバインダー樹脂中に分散させたことを特徴とする蛍光変換媒体を提供するものである。前記蛍光色素を含む微粒子が、その表面に蛍光色素を物理的に吸着又は化学的に結合しているもの、あるいはその内部に蛍光色素を埋設又は包含したものであることが好ましい。また、本発明は、発光体と上記蛍光変換媒体を用いたことを特徴とする表示装置をも提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の蛍光変換媒体は、バインダー樹脂中に蛍光色素を含む微粒子を含有させたものであって、上記蛍光色素としては、固体状態(媒体中での可溶化、分散状態を含む)で、発光体の発光を吸収して可視光を発光するものであればよく、特に制限されず、

例えば市販の蛍光色素で、レーザー色素などが好ましく挙げられる。具体的には、紫外光ないし紫色光を青色発光に変換する蛍光色素としては、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン(OMSB); トランス-4, 4'-ジフェニルスチルベンなどのスチルベン系色素、7-ヒドロキシ-4-メチルクマリンなどのクマリン系色素などが挙げられる。次に、青色の有機EL素子の発光から緑色発光に変換する蛍光色素としては、例えば、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロ-8-トリフロルメチルキノリジノ(9, 9a, 1-g h)クマリン(クマリン153)などのクマリン系色素などが挙げられる。また、クマリン系色素系染料であるが、ベーシックイエローも挙げることができる。また、青色ないし緑色の有機EL素子の発光を橙色ないし赤色発光に変換する蛍光色素としては、例えば4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(DCM)などのシアニン系色素、1-エチル-2-[4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-ブタジエニル]-ピリジウム-パーコラレイト(ピリジン1)などのピリジン系色素、ローダミンB, ローダミン6Gなどのキサンテン系色素、他にオキサジン系などが挙げられる。さらに、各種染料(直接染料, 酸性染料, 塩基性染料, 分散染料)も蛍光性があれば可能である。これらの色素は、必要に応じて、混合して用いてもよい。特に赤色への蛍光変換効率が低いので、上記色素を混合して用いて、効率を高めることもできる。

【0011】本発明においては、これらの蛍光色素を含む微粒子として、特に紫外線吸収剤や光安定剤を含有するものがUV光等に対する耐光性を向上させる点から好ましい。紫外線吸収剤は、一般に、サリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、その他に分類することができる。サリシレート系紫外線吸収剤の例としては、フェニルサリシレート, p-オクチルフェニルサリシレート, p-tert-ブチルフェニルサリシレートなどが挙げられ、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤の例としては、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン; 2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン; 2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン; 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン; 2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン; 2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノンなどが挙げられる。また、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の例としては、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール; 2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール; 2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-アミル-5'-イソブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール; 2-(2'-ヒドロキシ-3'-イソブチル-5'-

メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール; 2-(2'-ヒドロキシ-3'-イソブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール; 2-(2'-ヒドロキシ-3'-イソブチル-5'-プロピルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール; 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール; 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール; 2-[2'-ヒドロキシ-5'-(1, 1, 3, 3-テトラメチル)フェニル]ベンゾトリアゾールなどが挙げられ、シアノアクリレート系紫外線吸収剤の例としては、2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリル酸エチル; 2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリル酸2-エチルヘキシルなどが挙げられる。さらに、その他紫外線吸収剤としては、例えばレゾルシノールモノベンゾエート; 2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート; N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシ-5-tert-ブチルフェニル)シュウ酸ジアミドなどが挙げられる。この他、上記した低分子化合物以外の紫外線吸収剤として、アクリル基等の反応性官能基が結合している反応型紫外線吸収剤や重縮合型紫外線吸収剤、高分子主鎖に紫外線吸収剤が結合した高分子紫外線吸収剤を用いてもよい。

【0012】一方、光安定剤には、ヒンダードアミン系やニッケル系などがあり、ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えばビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート, コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル]・[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス-(1, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネート、ビス-(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、1, 1'-(1, 2-エタンジイル)ビス(3, 3, 5, 5-テトラメチルピペラジノン)、(ミックス2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル/トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、(ミックス1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル/トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックス[2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル/β, β, β', β'-テトラメチル-3, 9-[2,

4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン] ジエチル] - 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックスト[1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル/ β , β , β' , β' -テトラメチル-3, 9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン] ジエチル] - 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物、ポリ[6-N-モルホリル-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル] [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミド]、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと1, 2-ジブromoエタンとの縮合物、[N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-2-メチル-2-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]プロピオンアミドなどを挙げることができる。

【0013】また、ニッケル系光安定剤の例としては、ニッケルビス(オクチルフェニル)サルファイド、

[2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノラート)]-n-ブチルアミンニッケル、ニッケルジブチルジチオカーバメイト、ニッケルコンプレックス-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-リン酸モノエチレートなどが挙げられる。これらの紫外線吸収剤や光安定剤は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明においては、前記蛍光色素及び所望により用いられる紫外線吸収剤や光安定剤を微粒子に含有させて用いるが、該微粒子としては、各種のポリマー微粒子(ラテックス)及び無機微粒子が挙げられる。この微粒子は、透明なものが好ましいが、薄膜化した際に、少なくとも可視光に対して透明であれば、問題はない。したがって、薄膜中の微粒子は、粒径500nm以下の粒子が全粒子の80重量%以上含まれた分布を持つことが好ましく、特に粒径200nm以下の粒子が全粒子の80重量%以上含まれた分布を持つことが好適である。

【0014】ポリマー微粒子(ラテックス)としては、天然ゴム、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、クロロプレンゴム、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-スチレン-ビニルピリジン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体、ポリウレタン、酢酸ビニル樹脂系、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、シリコーン樹脂、ポリブテン、ポリアクリレート系、ポリメタクリレート系、ポリ(アクリレート-メタ

クリレート)系、あるいは上記ポリマーのモノマーが重合架橋したポリマー等が挙げられる。無機微粒子としては、酸化チタン(チタニア)、酸化ケイ素(シリカ)、酸化アルミニウム(アルミナ)などが挙げられる。この無機微粒子は、平均粒径500nm以下のコロイド状態のものが市販されている。

【0015】前記蛍光色素を微粒子に含ませた形態としては、主として微粒子中に該色素を分散させた形態のものと、微粒子表面に該色素を物理的に吸着又は化学的に結合させた形態のものがある。蛍光色素を分散させた微粒子を調製する方法としては特に制限はなく、例えば以下に示す方法を好ましく用いることができる。まず、水などの溶媒中に、前記ポリマー微粒子(ラテックス)を形成するモノマー、蛍光色素、重合開始剤、乳化剤又は分散剤を投入して乳化させたのち、所要の条件で加熱又は紫外線照射して乳化重合させることにより、蛍光色素を分散した微粒子(ポリマーラテックス)の分散液を得る。なお、分散剤又は乳化剤を使用しないで、上記分散液を得る場合もある。ここで、ポリマーラテックス微粒子の粒径は、モノマー濃度や重合条件を適宜選定することにより制御することができ、平均粒径500nm以下の微粒子を容易に調製することができる。また、微粒子重合工程において、ビニル基等の重合性二重結合基を分子中に複数個有する架橋剤をモノマーに配合すると、得られる微粒子は架橋構造を持ち、ガラス転移温度の高い微粒子が得られる。さらに、この重合工程において、紫外線吸収剤や光安定剤を同時に添加しておけば、それを含有する微粒子が得られる。この他、蛍光色素を含む微粒子を得る方法として、分散機等を利用して蛍光顔料を機械的に粉碎し、粒径を小さくすることにより得る方法も可能である。蛍光顔料は、蛍光色素をメラミン樹脂、尿素樹脂、スルホンアミド樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アクリル樹脂、塩ビ樹脂等の合成樹脂中に溶解、または重合過程中に色素を混入し、得られた着色樹脂を機械的に数ミクロンのサイズまで粉碎したものである。これを水または有機溶媒中に分散剤とともに分散させ、平均粒径500nm以下の蛍光顔料粒子を得ることも可能である。粉碎および分散は、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、3本ロールミル、高速度衝撃ミル等の分散機が用いられる。一方、蛍光色素を微粒子の表面に物理的に吸着又は化学的に結合させた微粒子を調製する方法としては特に制限はなく、例えば以下に示す方法を好ましく用いることができる。まず、水などの溶媒中に、前記ポリマー微粒子(ラテックス)や無機微粒子などを分散させて分散液を作製したのち、これに蛍光色素を加えて、該色素と微粒子との静電的相互作用又は酸塩基相互作用によって、微粒子表面に蛍光色素を物理吸着させたり、あるいは蛍光色素の官能基と微粒子の官能基とを、所要の条件で加熱又は紫外線照射などの方法により、化学的に結合させたりして、該色素を表面に吸着又は結合

させた微粒子の分散液を得ることができる。なお、この際、蛍光色素と共に、紫外線吸収剤や光安定剤を加えることにより、それらが表面に吸着又は結合した微粒子の分散液が得られる。

【0016】これらの方法において用いられる溶媒としては、水の他に、ヘキサン、グリコール類、アルコール類、ケトン類などが用いられる。また、分散剤や乳化剤としては、イオン性や非イオン性界面活性剤が好ましく用いられる。例えば、水分散の場合は、イオン性のアニオン性界面活性剤としては、アルキルサルフェート、アルキルアリルスルホネート、ジアルキルサクシネート、アルキルナフタレンスルホネート、アルキルアミドスルホネート等が挙げられ、カチオン性界面活性剤としては、脂肪族アミン塩、アルキル第4級アンモニウム塩等が挙げられる。一方非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル等が挙げられる。

【0017】水以外の有機溶剤に分散させる場合は、脂肪族又は芳香族の酸及びそれらの金属石鹸、脂肪族アミド、脂肪族エステル、蠟、ステアリン、プロテイン、脂肪族アミン及びその塩、第4級アンモニウム塩、多価アルコールの脂肪酸部分エステル等が挙げられる。さらに、高分子界面活性剤なども用いられる。また、ポリマー微粒子を形成するモノマーの重合開始剤としては、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素などが挙げられる。さらに、乳化剤、分散剤を用いない場合には、形成した色素を含む微粒子の静電的反発による安定化と重合開始剤の両方の役割を持つものとして、先の過硫酸塩の他に、アゾービス（イソブチロニトリル硫酸ナトリウム）（略してAIBN）、アゾービス（イソブチルアミジン塩酸塩）（略してAIBA・2HCl）がある。また添加剤として、スチレン硫酸ナトリウム（略してNaSS）、2-スルホンエチルメタクリレートナトリウム塩（略してNaSEM）などがあり、この添加剤を加える濃度により色素を含む微粒子の粒径を小さくすることができる。他には、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸などが微粒子表面に弱酸基を導入するために使用することができる。さらに、各種モノマーの架橋を助けるジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノールなどのアミン触媒も添加剤として用いることができる。

【0018】また、マイクロカプセルの手法を用いて、微粒子の表面層に蛍光色素を含む層を形成することも可能である。マイクロカプセルの方法としては、界面重合法、*in-situ*重合法、相分離法、液中乾燥法、融解分散冷却法、スプレードライイング法、パンコーティング法等があり、適宜選択して所望の粒子を得ることができる。この場合、紫外線吸収剤や光安定剤を同時に添加することで、表面層に紫外線吸収層又は光安定化層を形成することが可能となる。その他、金属アルコキシド等

を用いたゾルーゲル法によって、シリカ等の無機物質中に蛍光色素が含有された微粒子や微粒子の表層に蛍光色素を含む層を形成することが可能である。このようにして得られた蛍光色素及び所望により紫外線吸収剤や光安定剤を含む微粒子は、得られる蛍光変換媒体の耐熱性の面から、ガラス転移温度が80℃以上のものが好ましく、特に110℃以上のものが好適である。本発明の蛍光変換媒体は、このようにして得られた蛍光色素及び所望により紫外線吸収剤や光安定剤を含む微粒子の分散液と、バインダー樹脂を用いて蛍光変換媒体形成用分散液を調製したのち製膜し、硬化させることにより、好ましくは薄膜状に製造することができる。

【0019】ここで、バインダー樹脂としては、オリゴマー又はポリマー形態のメラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド系樹脂、あるいはポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、蛍光変換膜のパターニングの目的で、感光性樹脂を使用することもできる。この感光性樹脂としては、通常感光剤を含む反応性ビニル基を有するアクリル酸、メタクリル酸系の光重合型やポリケイ皮酸ビニルなどの光架橋型などが用いられる。なお、感光剤を含まない場合は、熱硬化型のものを用いてもよい。

【0020】いずれにしても、このバインダー樹脂としては、可視光に対して透明性の高いものを用いるのが有利である。蛍光変換媒体形成用分散液は、適当な溶剤と、前記の蛍光色素及び所望により紫外線吸収剤や光安定剤を含む微粒子の分散液と、バインダー樹脂とを、蛍光変換膜の製膜やパターニングに適した粘度になるように混合し、必要に応じ、超音波照射やボールミル、サンドミル、三本ロールなどの分散機により分散処理することにより、調製することができる。本発明の蛍光変換媒体、特に蛍光変換膜は、通常このようにして調製した蛍光変換膜形成用分散液を用い、例えばスピンコート、ロールコート、キャストイング、電着などの方法で、所望の厚さに製膜したのち、パターニング（平面的に分離配置）し、硬化させることにより、製造することができる。なお、蛍光変換膜での使用の他に、ポリマー板に混入することにより蛍光変換板として用いてもよく、また蛍光体を覆う媒体としてもよい。例えば、青色又は緑色LEDのハウジング樹脂中に添加された色変換媒体としても好ましく用いられる。蛍光変換板をバックライト導光板に用い、青色光を緑色、赤色、白色などに変換することができる。

【0021】上記パターニングは、感光性樹脂（レジスト）をバインダー樹脂として用いればフォトリソグラフ

ィー法でもよいし、感光性又は非感光性のいずれの樹脂でも、適当な版材を選んで、印刷（凸版印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、凹版印刷法）してもよい。製膜及びパターンニング後は、常温～250℃（樹脂の硬化温度以上）程度の温度で乾燥又はベークして、硬化させれば、蛍光色素を含む微粒子を含有する所望の本発明の蛍光変換膜が得られる。通常、蛍光変換膜形成用分散液の分散安定性が良ければ、溶剤成分を除いただけで、分散液中の該色素を含んだ微粒子の粒径がそのまま保持されてバインダー樹脂中に分散して固化されている。本発明における発光体としては、特に制限はなく、例えばEL、LED、VFD、PDPなどの各素子を挙げることができるが、これらの素子の中で、有機EL素子が好適である。有機EL素子の場合には、先に記載したように、高効率で高輝度の青色発光が実現されており、また、有機物で構成されるため、あらゆる色の発光が有機物の設計により達成される期待が大きいのである。なお、発光体の種類が異なっても、ある一色の発光体の発光を吸収できる位置に蛍光変換膜を重ね併せれば、容易に発光体の光を可視光の蛍光に変換は可能である。

【0022】この有機EL素子は、基本的には一對の電極の間に発光層を挟持し、必要に応じ正孔注入層や電子注入層を介在させた構造を有している。具体的には、

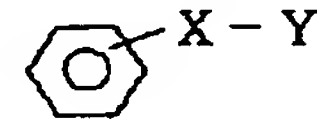
- (1) 陽極／発光層／陰極
 - (2) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
 - (3) 陽極／発光層／電子注入層／陰極
 - (4) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- などの構造がある。

【0023】上記発光層は(1)電界印加時に、陽極又は正孔注入層により正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、(2)注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる輸送機能、(3)電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能な

どを有している。ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動させる機能を有するものが好ましい。この発光層に用いられる発光材料の種類については特に制限はなく、従来有機EL素子における発光材料として公知のものを用いることができる。このような発光材料は主に有機化合物であり、具体的には所望の色調により、次の化合物が挙げられる。まず、紫外領域ないし紫色領域の発光を得る場合には、下記の一般式で表される化合物が挙げられる。

【0024】

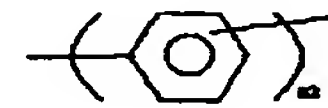
【化1】



【0025】この一般式において、Xは下記の基を示す。

【0026】

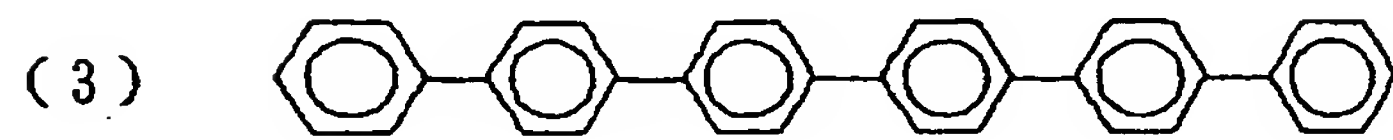
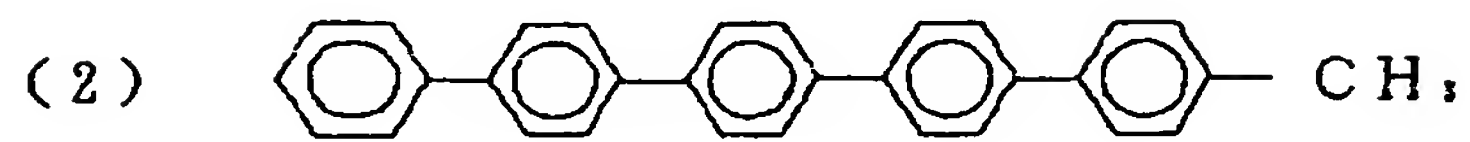
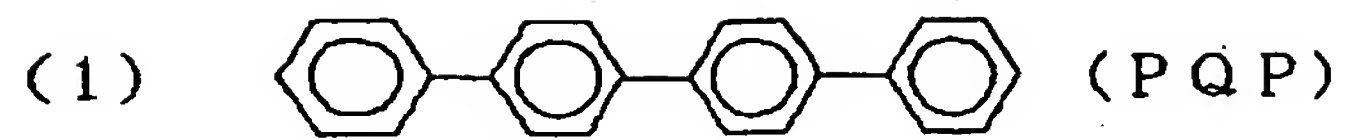
【化2】



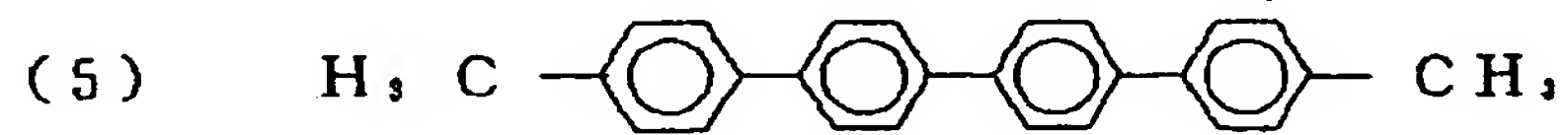
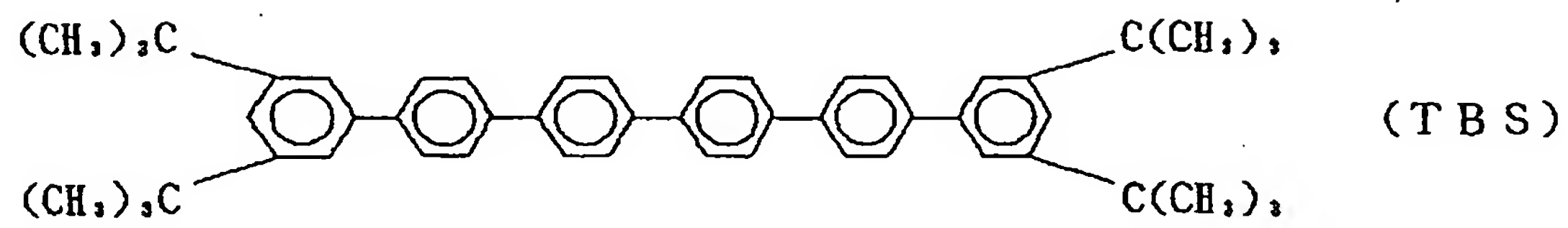
【0027】ここで、mは2～5の整数である。またYはフェニル基又はナフチル基を示す。上記X及びYで表される基、すなわちフェニレン基、フェニル基、ナフチル基は炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、水酸基、スルホニル基、カルボニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等が単独または複数置換したものであってもよい。また、これらは互いに結合し、飽和5員環、6員環を形成してもよい。またフェニル基、フェニレン基、ナフチル基はパラ位で結合したものが基板との結合性（密着性）が良く、平滑な蒸着膜の形成のために好ましい。具体的には下記化合物を挙げることができる。

【0028】

【化3】



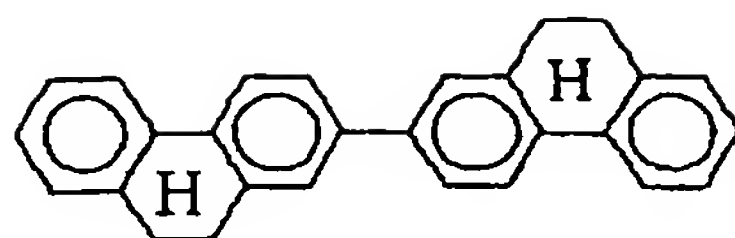
(4)



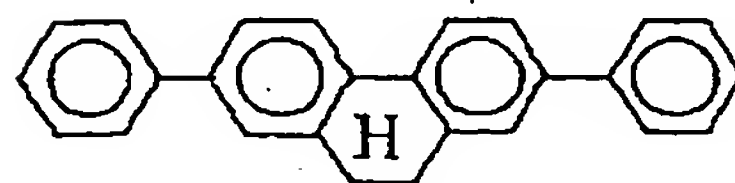
【0029】

【化4】

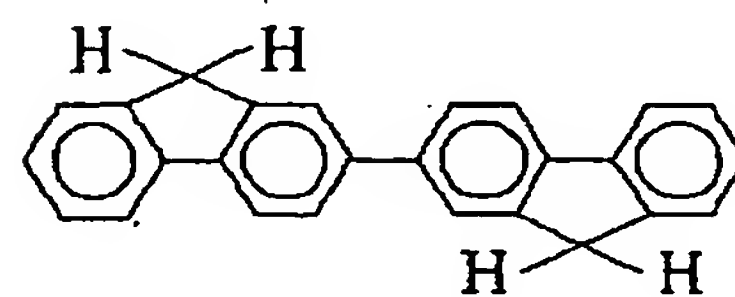
(6)



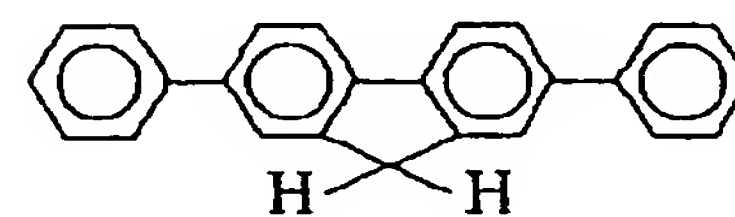
(7)



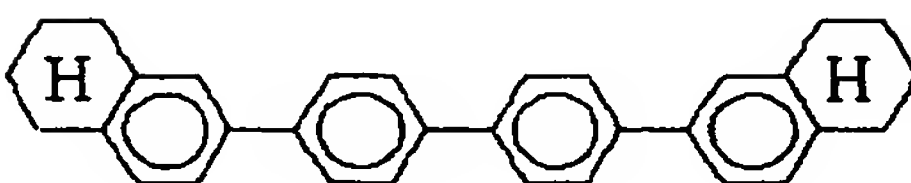
(8)



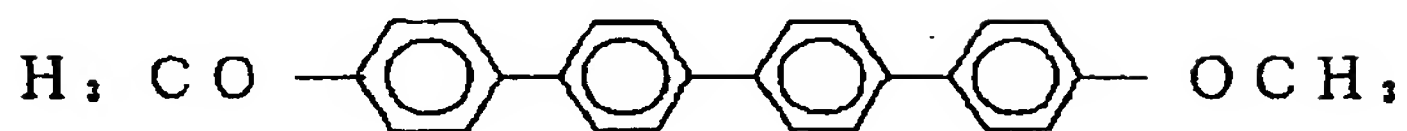
(9)



(10)

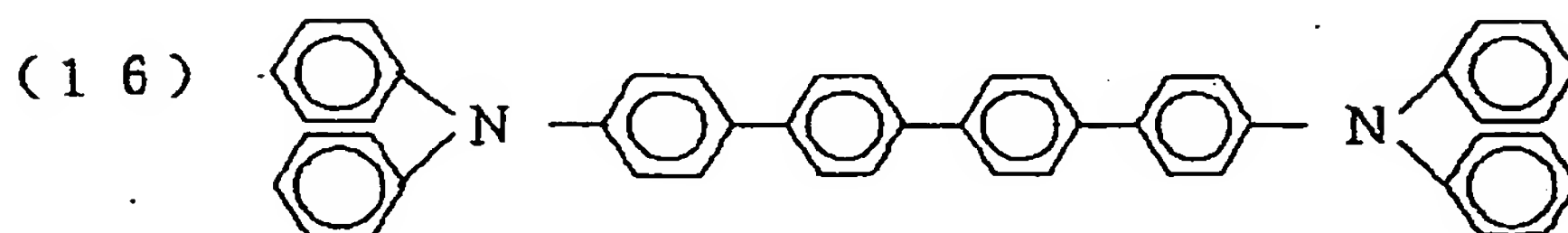
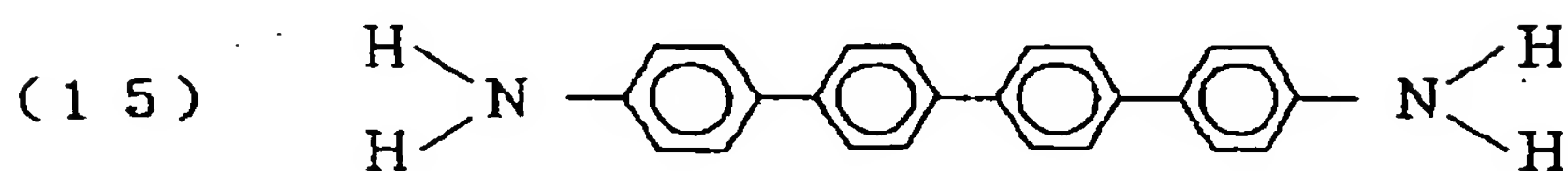
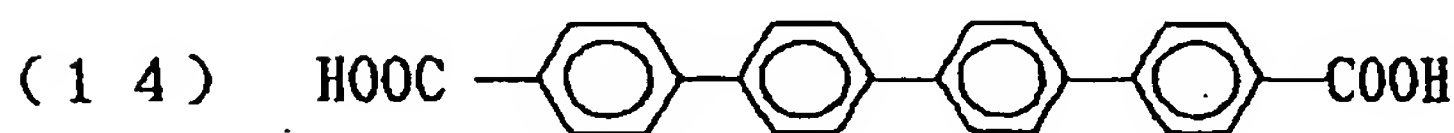
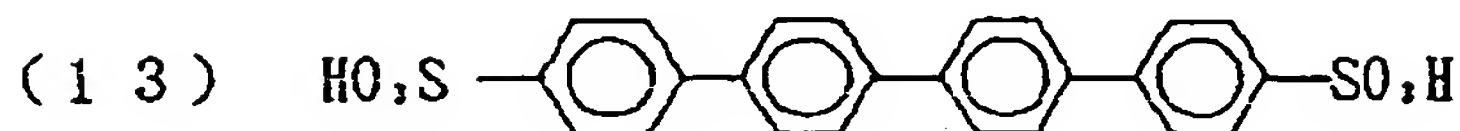
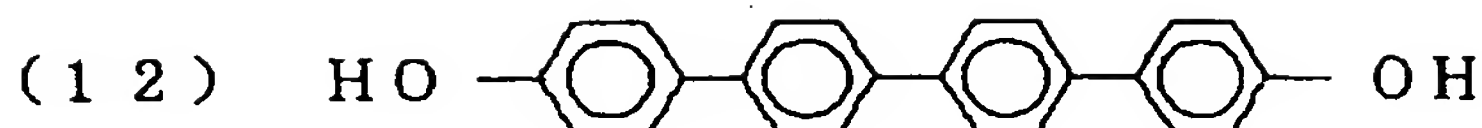


(11)

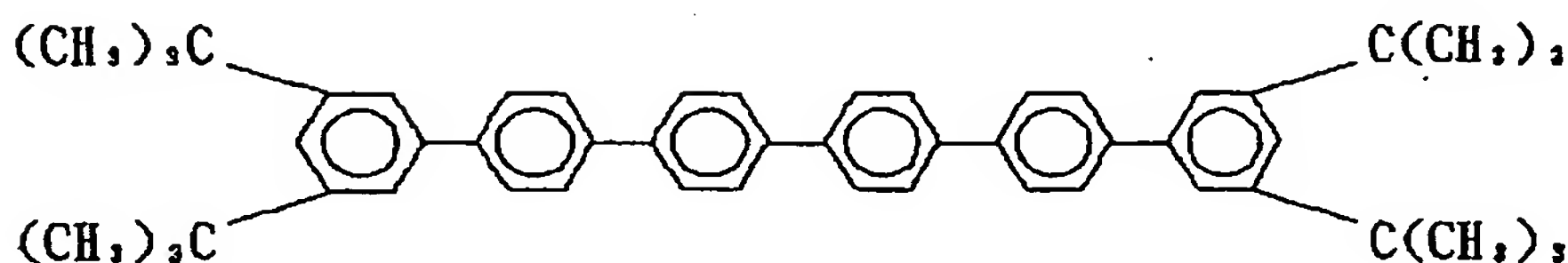


【0030】

【化5】



(17)



【0031】なお、上記PQPはp-クオターフェニル、TBSは3, 5, 3', 5'-テトラtert-ブチル-p-セキシフェニル、TBQは3, 5, 3', 5'-テトラtert-ブチル-p-クインクフェニルである。これらの中で、特にp-クオターフェニル誘導体及びp-クインクフェニル誘導体が好ましい。次に、青色ないし緑色の発光を得るためには、例えば、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物などを挙げることができる。

【0032】具体的に化合物名を示せば、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものが挙げられる。その代表例としては、2, 5-ビス(5, 7-ジ-tert-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1, 3, 4-チアジアゾール；4, 4'-ビス(5, 7-tert-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン；4, 4'-ビス[5, 7-ジ(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]スチルベン；2, 5-ビス(5, 7-ジ-tert-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン；2, 5-ビス[6- α , α -ジメチルベンジル-2-ベンゾオキサゾリル]チオフエン；

(TBQ)

2, 5-ビス[5, 7-ジ(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-3, 4-ジフェニルチオフエン；2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン；4, 4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル；5-メチル-2-[2-[4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾオキサゾール；2-[2-(4-クロロフェニル)ビニル]ナフト[1, 2-d]オキサゾール等のベンゾオキサゾール系、2, 2'-(p-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系、2-[2-[4-(ベンゾイミダゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾイミダゾール；2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤が挙げられる。さらに、他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ1971, 628~637頁及び640頁に列挙されている。

【0033】また、前記スチリルベンゼン系化合物としては、例えば欧州特許第0319881号明細書や欧州特許0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン；1, 4-ビス(3-

- メチルスチリル) ベンゼン; 1, 4-ビス (4-メチルスチリル) ベンゼン; ジスチリルベンゼン; 1, 4-ビス (2-エチルスチリル) ベンゼン; 1, 4-ビス (3-エチルスチリル) ベンゼン; 1, 4-ビス (2-メチルスチリル) - 2-メチルベンゼン; 1, 4-ビス (2-メチルスチリル) - 2-エチルベンゼン等が挙げられる。

【0034】さらに、上述した蛍光増白剤、スチリルベンゼン系化合物等以外に、例えば12-フタロペリノン (J. Appl. Phys., 第27巻, L719 (1988年)) ; 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン; 1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン (以上、Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799 (1990年)) , ナフタルイミド誘導体 (特開平2-305886号公報) , ペリレン誘導体 (特開平2-189890号公報) , オキサジアゾール誘導体 (特開平2-216791号公報、または第36回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体) , アルダジン誘導体 (特開平2-220393号公報) , ピラジリン誘導体 (特開平2-220394号公報) , シクロペンタジエン誘導体 (特開平2-289675号公報) , ピロロピロール誘導体 (特開平2-296891号公報) , スチリルアミン誘導体 (Appl. Phys. Lett., 第56巻L799 (1990年)) , クマリン系化合物 (特開平2-191694号公報) , 国際公開公報WO90/18148やAppl. Phys. Lett., vol. 58, 18, P1982 (1991) に記載されているような高分子化合物等も、発光層の材料として用いることができる。

【0035】本発明では、特に発光層の材料として、芳香族ジメチリデン系化合物 (欧州特許第0388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示のもの) を用いることが好ましい。具体例としては、1, 4-フェニレンジメチリデン; 4, 4'-フェニレンジメチリデン; 2, 5-キシリレンジメチリデン; 2, 6-ナフチレンジメチリデン; 1, 4-ビフェニレンジメチリデン; 1, 4-p-テレフェニレンジメチリデン; 4, 4'-ビス (2, 2-ジ-*t*-ブチルフェニルビニル) ビフェニル (以下、DTBPVB i と略記する) ; 4, 4'-ビス (2, 2-ジフェニルビニル) ビフェニル (以下、DPVB i と略記する) 等、およびそれらの誘導体 (特開平5-258862号公報などに記載されている一般式



(式中、Lはベンゼン環を含む炭素数6~24の炭化水素基、O-Lはフェノラート配位子、Qは置換8-キノリノラート配位子を示し、Rはアルミニウム原子に置換8-キノリノラート配位子が2個を上回り結合するのを立体的に妨害するように選ばれた8-キノリノラート環置換基を示す。) で表される化合物も挙げることができる。

この化合物の例としては、ビス (2-メチル-8-キノリノラート) (p-フェニルフェノラート) アルミニウム (III) (以下、PC-7) , ビス (2-メチル-8-キノリノラート) (1-ナフトラート) アルミニウム (III) (以下、PC-17) などが挙げられる。

【0036】その他、高効率の青色と緑色の混合発光を得るために、ホストである上記発光材料にドーパントを加えたもの (特開平6-9953号公報など) を挙げることができる。該ドーパントとしては、例えば青色領域ないし緑色領域の蛍光色素、具体的にはクマリン系あるいは上記のホストとして用いられるものと同様な蛍光色素などが挙げられる。特に、ホストとして芳香族ジメチリデン化合物の発光材料、好ましくはDPVB i と、ドーパントとしてジフェニルアミノスチリルアリーレン骨格を有するもの、好ましくは1, 4-ビス [4-[N, N-ジフェニルアミノ] スチリル] ベンゼン (DPAVB) との組合せを好ましく挙げることができる。

【0037】上記材料を用いて発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで、分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の熔融状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜 (分子累積膜) と凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区別することができる。また、この発光層は、特開昭57-51781号公報に記載されているように、樹脂などの結着剤と共に上記発光材料を溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピコート法などにより薄膜化して形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は5nm~5μmの範囲である。

【0038】このEL素子における陽極としては、仕事関数の大きい (4eV以上) 金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、インジウムチンオキシド (ITO) , インジウムジンクオキシド (In-Zn-O) , SnO₂ , ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィで所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は (100μm以上程度) 、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚

は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選ばれる。

【0039】一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属などが挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化などに対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えばマグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、リチウム/アルミニウム混合物などが好適である。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10nm～1μm、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光効率が向上し好都合である。

【0040】次に、必要に応じて設けられる正孔注入層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、そのうえ、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子となる。この正孔注入層の材料(以下、正孔注入材料という)については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0041】上記正孔注入材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。この正孔注入材料としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチ

ルベン誘導体、シラザン誘導体、ポリシラン、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマーなどが挙げられる。正孔注入材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0042】上記ポルフィリン化合物の代表例としては、ポルフィリン; 1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィリン銅(II); 1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィリン亜鉛(II); 5, 10, 15, 20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H, 23H-ポルフィリン; シリコンフタロシアニンオキシド; アルミニウムフタロシアニンクロリド; フタロシアニン(無金属); ジリチウムフタロシアニン; 銅テトラメチルフタロシアニン; 銅フタロシアニン; クロムフタロシアニン; 亜鉛フタロシアニン; 鉛フタロシアニン; チタニウムフタロシアニンオキシド; マグネシウムフタロシアニン; 銅オクタメチルフタロシアニン等が挙げられる。

【0043】上記芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル; N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD); 2, 2'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル; 1, 1'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル; N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N-トリ(p-トリル)アミン; 4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第5061569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N

ーフェニルアミノ〕トリフェニルアミン(MTDATA)などが挙げられる。また、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリジン系化合物、p型-Si、p型-SiCなどの無機化合物も正孔注入材料として使用することができる。

【0044】この正孔注入層は、上記正孔注入材料を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm～5μm程度である。この正孔注入層は、上記材料の一種又は二種以上からなる一層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。さらに、必要に応じて用いられる電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0045】この電子注入層に用いられる材料(以下、電子注入材料という)の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。また、特開昭59-194393号公報に記載されている一連の電子伝達性化合物は、該公報では発光層を形成する材料として開示されているが、本発明者らが検討の結果、電子注入材料として用いることが分かった。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子注入材料として用いることができる。

【0046】また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウム(A1q)、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)など、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn, Mg, Cu, Ca, Sn, Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子注入材料として用いることができる。その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基などで置換されているものも、電子注入材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチルピラジン誘導体も、電子注入材料として用いることができるし、正孔注入層と同様に、n型-Si、n型-SiCなどの無機半導体も電子注入

材料として用いることができる。

【0047】この電子注入層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm～5μmの範囲で選ばれる。この電子注入層は、これらの電子注入材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0048】次に、該有機EL素子を作製する好適な例を説明する。例として、前記の陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましくは10～200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、発光層、電子注入層の材料からなる薄膜を形成させる。この薄膜化の方法としては、前記の如くスピコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。この薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度50～450℃、真空度 10^{-6} ～ 10^{-3} Pa、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300℃、膜厚5nm～5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

【0049】これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1μm以下好ましくは50～200nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望のEL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られたEL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧5～40V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。本発明の表示装置は、発光体と前述の本発明の蛍光変換膜を用いたものであり、該発光体としては上記有機EL素子が好適である。

【0050】次に、本発明の蛍光変換膜と発光体(例えば、有機EL素子)を用い、多色発光を行なう場合について説明する。この場合、発光体の発光が減衰、散乱されず、効率よく蛍光変換膜に吸収され、かつ、発光した

蛍光が減衰、散乱されず、外部へ取り出せる構造である必要がある。したがって、蛍光変換膜は発光体（例えば、有機EL素子の両電極間内部）以外に存在させ、上記の条件を満たす位置になければならない。そして、赤色蛍光変換膜パターンをフォトリソグラフィ法又は印刷法等で形成し、そのパターンに対応する部分の発光体の青色発光を行えば、赤色を発光する。また、同様にして形成した緑色蛍光変換膜パターンに対応する部分を発光させれば、緑色、残りの部分に対応する部分を発光させれば、青色の発光が可能である。また、赤色蛍光変換膜パターン及び青色発光部分に対応する発光体を発光させればマゼンタ、赤色蛍光変換膜パターン及び緑色蛍光変換膜パターン部分に対応して発光させればイエロー、緑色蛍光変換膜パターン及び青色発光部分に対応して発光させればシアンが発光が得られる。

【0051】赤色蛍光変換膜パターン及び緑色蛍光変換膜パターン、青色発光部分全てに対応する発光体を発光させれば白色、全てを発光させなければ黒色のバックグラウンドとなりうる。このようにして、多色発光は可能である。なお、ここで、発光体の例えば近紫外や青色の発光を、赤色蛍光へ変換する効率が一般に低いので、例えば、緑色に変換する蛍光変換膜を製膜し、さらに緑色から赤色に変換する蛍光変換膜を積層製膜してもよい。さらに、蛍光変換で得られた発光の色純度を高めるために、必要に応じて各色のカラーフィルタを通過させてもよい。

【0052】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

製造例1 青色発光体として有機EL素子の作製

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板（コーニング7059）上全面に蒸着（EB蒸着）により、120nmの膜厚でITO膜を成膜後、イソプロピルアルコール洗浄し、次いでUV洗浄し、蒸着装置（日本真空技術社製）の基板ホルダーに固定した。それぞれのモリブデン製の抵抗加熱ボートに、正孔注入材料として、4, 4', 4''-トリス〔N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ〕トリフェニルアミン（MTDATA）及び4, 4'-ビス〔N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ〕ビフェニル（NPD）、発光材料として4, 4'-ビス（2, 2-ジフェニルビニル）ビフェニル（DPVBi）、電子注入材料としてトリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq）をそれぞれ仕込み、さらに陰極の第二金属として銀ワイヤーをタングステン製フィラメントに、陰極の電子注入性金属としてマグネシウムリボンをモリブデン製ボートに装着した。

【0053】その後、真空槽を 5×10^{-7} torrまで減圧にしたのち、以下の順序で正孔注入層から陰極まで途中で真空を破らず一回の真空引きで、順次積層してい

った。まず、正孔注入層としては、MTDATAを蒸着速度0.1~0.3nm/秒、膜厚60nm及びNPDを蒸着速度0.1~0.3nm/秒、膜厚20nm、発光層としては、DPVBiを蒸着速度0.1~0.3nm/秒、膜厚50nm、電子注入層としては、Alqを蒸着速度0.1~0.3nm/秒、膜厚20nmで蒸着し、さらに陰極としては、マグネシウムと銀を、それぞれ蒸着速度1.3~1.4nm/秒及び0.1nm/秒で同時蒸着し、膜厚を200nmとした。このようにして、有機ELによる青色発光体を作製し、直流10Vの電圧を有機EL素子に印加すると、発光輝度は、 200 cd/m^2 、CIE色度座標は $x=0.14$ 、 $y=0.20$ で青色の発光が出ていることを確認した。

【0054】実施例1

還流管付き反応容器にイオン交換水60g、ラウリル硫酸ナトリウム2g、過硫酸アンモニウム0.1gを仕込み、アルゴン雰囲気下で混合攪拌しながら90℃まで昇温した。次に、メタクリロニトリル3g、メタクリル酸7.5g、グリシジルメタクリレート6g、メチルメタクリレート10g、メチルアクリレート13.5g、ジエチルアミノエタノール0.2g、クマリン153を4.8g及び紫外線吸収剤2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン0.4gからなる混合液を先の反応液に1時間かけて滴下ロータでゆっくり滴下した。滴下後さらに2時間攪拌して反応を完結させた。最後に反応液を陽イオン交換樹脂に通して脱イオン化し、蛍光色素及び紫外線吸収剤を内部に含む微粒子の分散液を調製した。得られた微粒子の粒径分布を光散乱により測定したところ、平均粒径200nmであり、粒径500nm以下の粒子が全粒子の90重量%であった。また、上記液を遠心分離で微粒子を分取し、微粒子のガラス転移温度をDSC（示差走査型熱量計）で測定したところ、92℃であった。

【0055】次に、この微粒子含有液10gを重量平均分子量15,000のポリビニルアルコール水溶液20g（固形分濃度20wt%）に攪拌しながら滴下し、得られた混合液を1mm厚のガラス基板に滴下してスピコートし、製膜した。この膜を80℃のオーブンで15分間乾燥し、13μm厚の蛍光変換膜を得た。さらに、蛍光変換膜製膜基板を、製造例1で作製した有機EL素子基板と重ね合わせ、有機EL素子に対し、直流10Vの電圧を印加すると、発光輝度は、 190 cd/m^2 （効率95%）、CIE色度座標は $x=0.17$ 、 $y=0.43$ で緑色の蛍光の発光であり、95%の高い効率で青色の発光体を緑色の蛍光に変換できた。

【0056】実施例2

還流管付き反応容器にイオン交換水60g、ラウリル硫酸ナトリウム2g、過硫酸アンモニウム0.1gを仕込み、アルゴン雰囲気下、混合攪拌しながら90℃まで昇温した。次に、メタクリロニトリル3g、メタクリル酸7.5g、グリシジルメタクリレート6g、メチルメタク

リレート10g、メチルアクリレート13.5gの混合物を先の反応液に1時間かけて滴下ロートでゆっくり滴下した。滴下後さらに2時間攪拌して反応を完結させ、さきのモノマーの乳化重合体微粒子を形成した。この乳化重合体に蛍光色素としてクマリン系蛍光色素（ベシックイエロー40）を8g、紫外線吸収剤2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン0.4g、ラウリル硫酸ナトリウム0.4g、イオン交換水20gの混合物を常温で滴下し、2時間かけてゆっくりと90℃まで昇温して、先の微粒子に蛍光色素と紫外線吸収剤を吸着させた。固形分濃度は40wt%であった。実施例1と同様に粒径分布及びガラス転移温度を測定したところ、平均粒径130nmであり、粒径500nm以下の粒子が全粒子の97重量%であり、ガラス転移温度は90℃であった。

【0057】次に、この微粒子含有液10gを重量平均分子量15,000のポリビニルアルコール水溶液20g（固形分濃度20wt%）に攪拌しながら滴下し、この混合液を1.1mm厚のガラス基板へ滴下してスピコートし、80℃のオーブンで15分間乾燥して、12μm厚の蛍光変換膜を得た。さらに、蛍光変換膜製膜基板を、製造例1で作製した有機EL素子基板と重ね合わせ、有機EL素子に対し、直流10Vの電圧を印加すると、発光輝度は、 194cd/m^2 （効率97%）、CIE色度座標は $x=0.22$ 、 $y=0.43$ で緑色の蛍光の発光であり、97%の高い効率で青色の発光体を緑色の蛍光に変換できた。

【0058】実施例3

還流管付き反応容器にイオン交換水60g、ラウリル硫酸ナトリウム2g、過硫酸アンモニウム0.1gを仕込み、アルゴン雰囲気下、混合攪拌しながら90℃まで昇温した。次に、メタクリロニトリル3g、メタクリル酸7.5g、グリシジルメタクリレート6g、メチルメタクリレート10g、メチルアクリレート13.5g、ジエチルアミノエタノール0.2gからなる混合液を先の反応液に1時間かけて滴下ロートでゆっくり滴下した。さらに、この液を80℃で1時間攪拌した。メラミン10g、ホルマリン水溶液（35wt%）20g及びイオン交換水40gに酢酸を加えてpH6とし、この液を80℃で加熱してメラミン-ホルマリン初期縮合物を得た。この初期縮合物とクマリン系蛍光色素（ベシックイエロー40）8g及び紫外線吸収剤2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン0.4gを上記反応液に加え、液温65℃で30分間攪拌し、さらに80℃で2時間攪拌して反応を完結させ、表面層に蛍光色素及び紫外線吸収剤を含む微粒子を得た。最後に反応液を陽イオン交換樹脂に通して脱イオン化し、蛍光色素を表面層を含む微粒子の分散液を調製した。実施例1と同様に粒径分布及びガラス転移温度を測定したところ、平均粒径350nmであり、粒径500nm以下の粒子が全粒子の83重量%であり、ガラス転移温度は113℃であった。

【0059】この液を用い、実施例1と同様にして蛍光変換膜（10μm）を得た。さらに、蛍光変換膜製膜基板を、製造例1で作製した有機EL素子基板と重ね合わせ、有機EL素子に対し、直流10Vの電圧を印加すると、発光輝度は、 190cd/m^2 （効率95%）、CIE色度座標は $x=0.21$ 、 $y=0.41$ で緑色の蛍光の発光であり、95%の高い効率で青色の発光体を緑色の蛍光に変換できた。

【0060】実施例4

還流管付き反応容器にイオン交換水60g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル2g、過硫酸カリウム0.1gを仕込み、アルゴン雰囲気下、混合攪拌しながら80℃まで昇温した。次に、メタクリロニトリル5g、メタクリル酸2g、グリシジルメタクリレート3g、メチルメタクリレート28g、スチレン2g、ジエチルアミノエタノール0.1gの混合物を先の反応液に2時間かけて滴下ロートでゆっくり滴下した。滴下後さらに2時間攪拌して反応を完結させ、さきのモノマーの乳化重合体微粒子を形成した。この乳化重合体に蛍光色素としてフェノキサゾン9を6.2g、紫外線吸収剤2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン0.4g、ラウリル硫酸ナトリウム7g、エチレングリコール20gの混合物を常温で滴下し、2時間かけてゆっくりと90℃まで昇温して、先の微粒子に蛍光色素及び紫外線吸収剤を吸着させた。

【0061】実施例1と同様にして粒径分布及びガラス転移温度を測定したところ、平均粒径120nmであり、粒径500nm以下の粒子が全粒子の90重量%であり、ガラス転移温度は118℃であった。次に、この微粒子含有液10gを重量平均分子量15,000のポリビニルアルコール水溶液18g（固形分濃度20wt%）に攪拌しながら滴下し、この混合液を1.1mm厚のガラス基板へ滴下してスピコートし、80℃のオーブンで15分間乾燥して、7μm厚のフェノキサゾン9の蛍光変換膜を得た。一方、先の同条件で調製した乳化重合体に蛍光色素としてピリジン1を7.4g、紫外線吸収剤として2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン0.4g、ラウリル硫酸ナトリウム7g、エチレングリコール20gの混合物を常温で滴下し、2時間かけてゆっくりと90℃まで昇温して、先の微粒子に蛍光色素としてピリジン1を吸着させた。実施例1と同様に粒径分布及びガラス転移温度を測定したところ、平均粒径105nmであり、粒径500nm以下の粒子が全粒子の92重量%であり、ガラス転移温度は118℃であった。

【0062】次に、この微粒子含有液10gを重量平均分子量15,000のポリビニルアルコール水溶液20.5g（固形分濃度20wt%）に攪拌しながら滴下し、この混合液を、先に形成したフェノキサゾン9の蛍光変換膜上に滴下してスピコートし、80℃のオーブンで15分間乾燥して、さらに8μm厚のピリジン1の蛍光変換膜を積層した。さらに、蛍光変換膜製膜基板を、製造

例1で作製した有機EL素子基板と重ね合わせ、有機EL素子に対し、直流10Vの電圧を印加すると、発光輝度は、 60cd/m^2 （効率30%）、CIE色度座標は $x=0.56$ 、 $y=0.33$ で赤色の蛍光の発光であり、青色の発光体を赤色の蛍光に変換できた。

【0063】比較例1

蛍光色素としてクマリン153 0.6gとポリビニルピロリドン（重量平均分子量360,000）10gと溶剤としてジメチルホルムアミド27gを混合し、クマリン153を完全に可溶化させた。混合溶液の固形分濃度は40重量%である。この混合溶液を1.1mm厚のガラス基板へ滴下してスピコートし、80℃のオーブンで15分間乾燥して、12 μm 厚の蛍光変換膜を得た。この蛍光変換膜製膜基板を、製造例1で作製した有機EL素

子基板と重ね合わせ、有機EL素子に対し、直流10Vの電圧を印加すると、発光輝度は、 120cd/m^2 （効率60%）、CIE色度座標は $x=0.17$ 、 $y=0.43$ で緑色の蛍光の発光であり、微粒子中に含有させた場合とクマリン153の濃度が同一にもかかわらず、60%の低い効率で青色の発光体を緑色の蛍光に変換した。

【0064】次に、実施例1～4及び比較例1で得られた蛍光変換膜に 1500mJ/cm^2 のUV光（365nm）照射及び80℃、1000時間の長期保存をそれぞれ施し、各処理の蛍光強度の変化を測定した。結果を第1表に示す。

【0065】

【表1】

第1表

	蛍光強度変化		測定波長 (nm)
	UV光照射後	長期保存後	
実施例1	0.93	0.95	510
実施例2	0.92	0.94	515
実施例3	0.96	0.97	515
実施例4	0.95	0.98	590
比較例1	0.71	0.83	510

（初期状態を1とした場合の蛍光強度変化の程度で表す。）

【0066】この第1表からわかるように、本発明によりUV光に対する耐久性及び耐熱性に優れた変換膜を得ることができる。

比較例2

還流管付き反応容器にイオン交換水120g、活性アルミナを通して重合禁止剤を除去したスチレン70g、蛍光色素としてクマリン153 8.7g、2wt%硫酸マグネシウム水溶液2.5gを仕込み、アルゴン雰囲気下、激しく混合攪拌しながら65℃まで昇温した。次に、濃度5wt%の2-スルホンエチルメタクリレートナトリウム塩水溶液2.5gと3wt%過硫酸カリウム水溶液5gを混合して、先の反応懸濁液中に滴下ロートでゆっくり滴下した。滴下後24時間65℃を維持しながら攪拌して、反応を完結させた。最後に、反応液を陽イオン交換樹脂を通して、脱イオン化して、クマリン153分散微粒子の含有液を調製した。なお、固形分濃度は35wt%とした。実施例1と同様に粒径分布を測定したところ、平均粒径900nmであって、粒径500nm以下の粒子が全体の15重量%であった。

【0067】次に、この微粒子含有液10gと重量平均分子量360,000のポリビニルピロリドン3.5gとを混合し、この混合液を1.1mm厚のガラス基板へ滴下してスピコートし、80℃のオーブンで15分間乾燥して、14 μm 厚の蛍光変換膜を得たが、非常に凹凸の激しい不透明な膜となった。したがって、明らかに微粒子

の粒径が大きいと膜の平坦性が悪く、透過する可視光の波長より大きいことから、可視光が散乱して不透明な膜となった。

【0068】実施例5

p-トルエンスルホンアミドとホルマリンとを反応させたメチロール体A30gとベンゾグアナミンとホルマリンとを反応させたメチロール体B70gを反応容器に仕込み、これにクマリン6を0.5g、ローダミン6Gを0.5g及びローダミンBを0.5g加え、反応器内の温度を90℃で攪拌、溶解させ、さらに110℃にて4時間反応を行なった。反応終了後、放冷して、予備重合物を得た。この予備重合物を減圧乾燥機に入れ、減圧下130℃にて5時間反応を行ない、放冷後、乳鉢で粉碎化し、蛍光色素含有の樹脂組成物を得た。この組成物のガラス転移温度は124℃であった。さらに、この組成物50gおよびトルエン50gを混合し、ビーズミルにて5時間分散し、赤色の蛍光顔料微粒子分散液を得た。得られた微粒子の粒径分布を測定したところ、平均粒径400nmであり、粒径500nm以下の粒子が全粒子の80重量%であった。この分散液10gとアクリル系の感光性樹脂V259PA（新日鉄化学社製、固形分濃度50wt%）30gをフラスコにとり30分攪拌し、この混合液を厚さ1mmのガラス基板に滴下してスピコートし、製膜した。この膜を80℃のオーブンで10分乾燥後、露光量が 1500mJ/cm^2 （波長365

nm) となるようにUVを照射し、さらに温度160℃で30分間加熱硬化させ、蛍光変換膜(厚さ10μm)を得た。さらに、蛍光変換膜を、製造例1で作製した有機EL素子基板と重ね合わせ、有機EL素子に対し、直流10Vの電圧を印加すると、発光輝度は、60cd/m²(効率30%)、CIE色度座標はx=0.55、y=0.33で赤色の蛍光の発光であり、青色の発光体を赤色の蛍光に変換できた。

【0069】次に、実施例1～5及び比較例2で得られた蛍光変換膜の透過率を測定した。その結果を第2表に示す。

【表2】

第 2 表

	透過率 (%)	測定波長 (nm)
実施例 1	85	520
実施例 2	87	520
実施例 3	85	520
実施例 4	85	610
実施例 5	83	610
比較例 2	15	520

第 3 表

	蛍光強度変化		測定波長 (nm)
	UV光照射後	160℃加熱処理後	
実施例 5	0.95	0.89	595
比較例 3	0.78	0.65	595

(光強度変化は、UV照射前の蛍光変換膜の蛍光強度を1とした相対強度値で表す。)

同表に示すように、実施例5の蛍光変換膜の蛍光強度変化は、比較例3に対し少なく、感光樹脂の成膜プロセスにおいて行なわれるUV照射及び加熱処理に対して優れた耐久性を有している。

【0072】

【発明の効果】本発明によれば、蛍光色素間の会合が少

同表に示すように、実施例1～5の蛍光変換膜の透過率は、比較例2に対し大幅に優れていた。

【0070】比較例3

クマリン6 0.03g、ローダミン6G 0.03g及びローダミンB 0.03gをシクロヘキサノン 5gに溶かし、この分散液とアクリル系の感光性樹脂V259PA(新日鉄化学社製、固形分濃度50wt%) 30gをフラスコにとり30分攪拌し、実施例5と同様にして蛍光変換膜(厚さ12μm)を得た。

【0071】次に、実施例5及び比較例3の蛍光変換膜を作製する過程におけるUV照射後と、160℃で30分間加熱処理後における蛍光強度変化を測定した。その結果を第3表に示す。

【表3】

なく、濃度消光が低減され、安定した蛍光変換能を有するとともに、耐熱性及び耐光性に優れ、かつ良好な透明性と平坦性を有する上、パターンニング(平面的な分離配置)が容易で、高精細な多色発光表示に好適に用いられる蛍光変換膜が容易に得られる。